

LAMINATED GLASS

Patent number: JP4261842
Publication date: 1992-09-17
Inventor: OMURA HIROBUMI
Applicant: SEKISUI CHEMICAL CO LTD
Classification:
- **International:** **B32B17/10; B32B17/06;** (IPC1-7): B32B17/10;
C03C27/12
- **European:** B32B17/10G24
Application number: JP19910023282 19910218
Priority number(s): JP19910023282 19910218

Report a data error here

Abstract of JP4261842

PURPOSE: To provide an laminated glass laminating an interlay and an organic glass, which is free of fogging and crazing, having excellent transparency and visibility. This laminated glass will be useful as a windshield of an automobile, airplane and like or as a windowpane of a building. **CONSTITUTION:** A laminated glass comprising an organic glass, a transparent material and an interlay situated between the organic glass and the transparent material. The interlay is formed of a ethylene-ethylacrylate copolymerized resin containing graft modified vinylsilane. The interlay may as well contain fine particles of silicon dioxide. This copolymer does not contain any plasticizers, thereby insuring freedom of the organic glass from fogging and crazing.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-261842

(43) 公開日 平成4年(1992)9月17日

(51) Int. Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 17/10		7148-4F		
C 0 3 C 27/12	E	7821-4G		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平3-23282	(71) 出願人	000002174 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(22) 出願日	平成3年(1991)2月18日	(72) 発明者	尾村 博文 滋賀県大津市浜大津三丁目10番3-502号

(54) 【発明の名称】 合わせガラス

(57) 【要約】

【目的】 中間膜と有機ガラスとが積層されている合わせガラスにおいて、曇りやひび割れを生じることがなく、透明性、視界性にも優れている合わせガラスを提供する。この合わせガラスは、自動車、飛行機等に使用される風防用ガラスや、建築物の窓に有用である。

【構成】 有機ガラスと、透明体と、有機ガラス及び透明体間に配設された中間膜と、を有する合わせガラスであって、中間膜が、ビニルシランをグラフト変性したエチレン・エチルアクリレート共重合樹脂にて形成される。中間膜は二酸化ケイ素微粒子を含有し得る。この共重合樹脂は可塑剤を含まないので、有機ガラスがくもったり、ひび割れることはない。

【特許請求の範囲】

【請求項1】有機ガラスと、透明体と、該有機ガラス及び透明体間に配設された中間膜と、を有する合わせガラスであって、該中間膜が、ビニルシランをグラフト変性したエチレン・エチルアクリレート共重合樹脂を含有する樹脂組成物にて形成されている合わせガラス。

【請求項2】前記樹脂組成物が、ビニルシランをグラフト変性したエチレン・エチルアクリレート共重合樹脂100重量部と二酸化ケイ素微粒子3〜30重量部とを含有する請求項1記載の合わせガラス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、有機ガラスと透明体との間に樹脂製の中間膜を設けて構成される合わせガラスに関する。

【0002】

【従来の技術】自動車、飛行機等に使用されている風防用ガラスや、建築物の窓等に使用されている合わせガラスは、2枚の相対向するガラス板間に可塑化されたポリビニルブチラル樹脂からなる中間膜を設けて構成されている。このような合わせガラスに用いられる中間膜は、一般にポリビニルブチラル樹脂と可塑剤とからなる樹脂組成物を押し出し成形して形成されたものである。

【0003】ところで、近時では従来の無機ガラスにかわってアクリル樹脂、ポリカーボネート等からなる有機ガラスを使用することが検討されている。しかし、このような有機ガラスを使用した場合には、中間膜中の可塑剤が有機ガラスを侵すために、合わせガラスの全体が曇ってきたりひび割れが生じるという欠点が見られ、合わせガラスの安全機能が低下したり、外観不良を呈し、商品価値が大幅に低下するという問題があった。

【0004】一方、変性エチレンエチルアクリレートのような可塑剤を含まない樹脂にて中間膜を形成することも提案されているが、この中間膜はくもりが若干あり、透明性、視界性を重視する上記自動車、飛行機等の風防用ガラスや建築物の窓への適用は難しいものであった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記欠点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、中間膜と有機ガラスとが積層接着されている合わせガラスにおいて、曇りやひび割れを生じることがなく、透明性、視界性にも優れている合わせガラスを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の合わせガラスは、有機ガラスと、透明体と、該有機ガラス及び透明体間に配設された中間膜と、を有する合わせガラスであって、該中間膜が、ビニルシランをグラフト変性したエチ

レン・エチルアクリレート共重合樹脂を含有する樹脂組成物にて形成されており、そのことにより上記目的が達成される。

【0007】上記樹脂組成物は、ビニルシランをグラフト変性したエチレン・エチルアクリレート共重合樹脂100重量部と、二酸化ケイ素微粒子3〜30重量部とを含有するものが好ましい。

【0008】本発明に使用される、ビニルシランをグラフト変性したエチレン・エチルアクリレート共重合樹脂において、ビニルシランはビニル基と加水分解性の官能基を有するシラン系化合物であり、例えば、ビニルトリクロロシラン ($\text{CH}_2=\text{CHSiCl}_3$)、ビニルトリエトキシシラン ($\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OEt})_3$)、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$)、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$)、等があげられる。

【0009】また、上記エチレン・エチルアクリレート共重合樹脂において、この樹脂に適度な柔軟性を付与し及び透明性を上げるためにエチレンとアクリレートとのモル比は、エチレン/アクリレート=95〜50モル%/5〜50モル%が好ましい。この範囲を外れると共重合樹脂としての上記性質が発現しないおそれがある。上記ビニルシランのエチルアクリレートへのグラフト変性度は、エチルアクリレート100モル%に対し、ビニルシラン1〜10モル%が好ましい。1モル%未満では、得られた共重合樹脂の無機ガラス、有機ガラス等に対する接着性に劣り、10モル%を超えると、ビニルシランの添加量に応じた効果がでないばかりか、共重合樹脂にて形成された中間膜の柔軟性が不足し、合わせガラス（安全ガラス）として好ましくない。グラフトの方法としては、連鎖移動法、活性化法、活性基法の方法があげられ、限定するものではないが活性化法が好ましい。

【0010】ビニルシランをグラフト変性したエチレン・エチルアクリレート共重合樹脂を含む樹脂組成物から中間膜を形成するには、従来公知のシーティング方式が適宜用いられる。例えば、押し出し成型、カレンダー成型、キャスト成型等がある。

【0011】樹脂組成物が二酸化ケイ素微粒子を含む場合には、二酸化ケイ素微粒子は上記共重合樹脂を含む主成分と予め混合してもよいし、あるいはその主成分及び二酸化ケイ素微粒子を同時に成型機に供給してもよい。本発明の合わせガラスにおいて、その中間膜を形成する方法は、特に制約するものではない。

【0012】上記二酸化ケイ素微粒子は SiO_2 を主な組成とするものであればよく、含水または無水を問わない。本発明に使用される二酸化ケイ素微粒子の粒径は、0.1〜400 μm が好ましく、さらに好ましくは1.0〜50 μm である。二酸化ケイ素微粒子の市販品として

は、例えば、コロイダルシリカ、超微粒子状シリカ、等がある。

【0013】中間膜が二酸化ケイ素微粒子を含む場合は、その添加量は、上記共重合樹脂100重量部に対して3~30重量部であり、特に好ましくは5~15重量部である。二酸化ケイ素微粒子の添加量が3重量部未満では中間膜のくもり改善に効果が少なく、30重量部を超えると添加量に応じた効果がない上、中間膜の力学物性の低下が起こる傾向にある。

【0014】中間膜は、顔料、染料を用い着色されていてもよい。その着色は中間膜の全面でもよいし、あるいは一部でもよい。さらに、中間膜は、耐久性、耐候性を向上させる目的で、紫外線吸収剤や抗酸化剤が一種または複数種含有してもよい。

【0015】本発明に使用される中間膜は、単層であってもよく、あるいは複数層が積層されたものでもよい。中間膜が複数層からなる場合には、特性の異なる中間膜を複数層積層して用いてもよい。例えば、透明な第1シートと透明な第3シートとの間に着色された第2シートを設けて中間膜を形成してもよい。さらに、透明な第1シートと透明な第3シートとの間にプラスチックフィルムを設けて中間膜を形成してもよい。いずれの場合も外側のシート（例えば、第1シートと第3シート）は、上記樹脂組成物にて形成される。

【0016】上記プラスチックフィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルム（PETフィルム）、ポリブチレンテレフタレートフィルム（PBTフィルム）、ナイロンフィルム、ポリエチレンフィルム等があげられる。これらのプラスチックフィルムには印刷や導電シート付与等の機能化が施されていてもよい。

【0017】本発明に使用される有機ガラスとは、剛性があり、かつ透明性のあるプラスチック製ガラスであり、そのプラスチックには例えば、ポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル等のアクリル樹脂、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエステル、セルロイド、セルロース誘導体等があげられる。

【0018】また、本発明に使用される透明体としては、有機ガラスまたは無機ガラスを使用することができる。有機ガラスは上記したものであり、無機ガラスは通常用いられる板ガラスを用いることができる。また、板ガラスを加工したガラスを用いてもよい。例えば、金属蒸着やスパッタリング加工した熱線反射ガラス、導電性ガラス、型模様を付けた型板ガラス等があげられる。

【0019】本発明の合わせガラスの構成の一例を挙げると次の通りである。

【0020】

①有機ガラス／中間膜／無機ガラス

②有機ガラス／中間膜／有機ガラス

③有機ガラス／中間膜／プラスチック層

④有機ガラス／中間膜／無機ガラス／中間膜／プラスチック層

ック層

⑤有機ガラス／中間膜／有機ガラス／中間膜／プラスチック層

以上が合わせガラスの基本構成であり、これらの積層体を繰り返す、あるいは組み合わせる合わせガラスを構成してもよい。

【0021】上記プラスチック層としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリウレタン、EVA樹脂等があげられ、またそれぞれのプラスチック層の表面にハードコート層を必要に応じ設けてもよい。

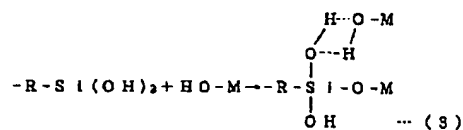
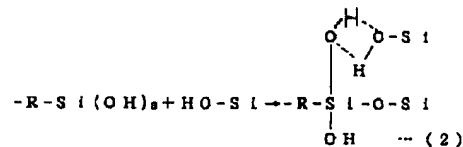
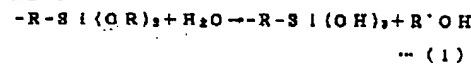
【0022】上記構成よりなる本発明の合わせガラスを作製するには、従来の合わせガラスを作製するのに用いられるロール予備プレス法、真空予備プレス法等が用いられるが、これらの方法に限定するものではない。

【0023】

【作用】エチレン・エチルアクリレート共重合樹脂を含む樹脂組成物にて中間膜を形成することにより、可塑剤を配合することなく、柔軟性を付与し、および機械的強度、透明性を付与することができる。また、その共重合樹脂はビニルシランでグラフト変性されていることにより、被着体（例えば、有機ガラスまたは無機ガラス）に対する接着性を向上することができる。この理由は、以下のように考えられる。すなわち、ビニルシランの官能基が空気中や樹脂中の微量水分と反応してシラノール基を生成する（下式（1）に示す）。このシラノール基は被着体表面との間で水素結合を形成すると共に、被着体表面に存在する官能基との間で加熱等による脱水縮合反応の結果、シロキサンあるいはメタロキサン結合が形成される（下式（2）及び（3）に示す）。

【0024】

【化1】



【0025】その結果、中間膜は有機ガラスあるいは無機ガラスと強固に接着されることになる。

【0026】さらに、上記したように、中間膜は可塑剤を配合しなくても合わせガラス用中間膜として十分な程度に可撓性を有しているため、可塑剤に起因する有機ガラスのくもりやひび割れ等の問題も生じない。

【0027】中間膜が二酸化ケイ素の微粒子を含む場合には、共重合樹脂中のエチレン同士の分子間相互作用を抑制することができるので、共重合樹脂の結晶性を抑えることができ、中間膜のくもりを防止することができる。特に、その微粒子の径を0.1~400 μ mとすると、その粒径は可視光線の波長(400~780nm)より短いため、中間膜を透過する光の散乱を防ぐことができ、透明性、くもりに悪影響を与えることもない。

【0028】

【実施例】以下に、本発明を実施例に基づいて説明する。

【0029】実施例1

三井・デュボン ポリケミカル社製のビニルシラングラフト変性のエチレン・エチルアクリレート共重合樹脂(AS252)をロール練り機により、80℃、10分間混練し、0.4mm厚のシートを得た。このシートを3.0mm厚の板ガラスと3.0mm厚のポリカーボネート板との間に挟んで積層体を形成した。次に、積層体をゴム製の真空袋に入れ、袋内を減圧脱気し、雰囲気圧を110℃まで昇温して30分間保持した後、常温まで冷却した。次いで、積層体を袋から取り出しオートクレープ装置に入れ、圧力13Kg/cm²、温度110℃×20分の条件で加圧、加熱処理を行った。

【0030】このようにして得られた合わせガラスを次に挙げる評価試験により評価した。その結果を表1に示す。

【0031】評価試験

(1) 合わせガラスの外観

目視により、板ガラスとシートとの接着面全面にわたって気泡がなくかつ透明なものを○とした。接着面に気泡が残留しているものを×とした。

【0032】(2) 合わせガラスの接着性

シートと板ガラスとの接着性は次のようにして測定した。

【0033】合わせガラスを-18℃±0.6℃の温度に16±4時間放置して調整し、これをハンマーで打ってガラスが剥離した後のシートの露出度を予めグレイド付けした限度見本で判定した。シートの露出度の少ないものを○、露出度が多いものを×とした。なお、表1中において、-は合わせガラスの構成上不適当なため実施せず、実施したものはハンマーでの強打面は有機ガラスでない面とした。

【0034】(3) 耐熱性(煮沸試験)

合わせガラスを常温にて一昼夜放置した後、100℃の沸騰水中にて2時間煮沸した。その後、合わせガラスの周辺10mmを除き、それより中央側に全く泡の発生がなく、くもり、ガラスのひび割れ等の異常のないものを○、それ以外を×とした。

【0035】(4) 耐湿性

合わせガラスを50±2℃、相対湿度95±4%に調整した装置に2週間静置した。その後、泡、くもり、ガラスのひび割れ等の異常のないものを○、それ以外を×とした。

【0036】実施例2

実施例1において、板ガラスにかえてポリエチレンテレフタレートフィルム(0.1mm厚)を使用し、合わせガラスの積層構成を、ポリカーボネート(3.0mm厚)/シート/ポリエチレンテレフタレートフィルム(0.1mm厚)とした以外は、実施例1と同様に行って合わせガラスを得、評価した。

【0037】実施例3

実施例1において、板ガラスの外側に、さらに実施例1で得られたシートとポリエチレンテレフタレートフィルム(0.1mm厚)を積層して、合わせガラスの積層構成を、ポリカーボネート(3.0mm厚)/シート/板ガラス(3.0mm厚)/シート/ポリエチレンテレフタレートフィルム(0.1mm厚)とした以外は、実施例1と同様に行って合わせガラスを得、評価した。

【0038】実施例4~6

実施例1~3において、3.0mm厚のポリカーボネートのかわりに、3.0mm厚のアクリル樹脂(ポリメタクリル酸メチル樹脂)を用い、減圧脱気及びオートクレープ時の温度条件を110℃から100℃に変更した以外は、実施例1~3と全く同様に行って合わせガラスを得、評価した。

【0039】比較例1~6

実施例1~6において、ビニルシラングラフト変性のエチレン・エチルアクリレート共重合樹脂のかわりに、0.38mm厚のポリビニルブチラールフィルム(PVBフィルム)を用いた以外は、それぞれ実施例1~6と全く同様に行って合わせガラスを得、評価した。

【0040】

【表1】

	外観	接着性	耐熱性	耐湿性
実施例 1	○	○	○	○
実施例 2	○	-	○	○
実施例 3	○	-	○	○
実施例 4	○	○	○	○
実施例 5	○	-	○	○
実施例 6	○	-	○	○
比較例 1	○	○	○	×
比較例 2	○	-	○	×
比較例 3	○	-	○	×
比較例 4	○	○	×	×
比較例 5	○	-	×	×
比較例 6	○	-	×	×

【0041】実施例7

三井・デュボン ポリケミカル社製のビニルシラングラフト変性のエチレン・エチルアクリレート共重合樹脂 (AS252) 100重量部と、二酸化ケイ素微粒子としてコロイダルシリカ (日産化学社製、粒径10~20 μ) 5重量部をロール練り機により、80℃、10分間混練し、0.4mm厚のシートを得た。このシートを3.0mm厚の板ガラスと3.0mm厚のポリカーボネート板との間に挟んで積層体を形成した。次に、積層体をゴム製の真空袋に入れ、袋内を減圧脱気し、雰囲気を110℃まで昇温して30分間保持した後、常温まで冷却した。次いで、積層体を袋から取り出しオートクレーブ装置に入れ、圧力13Kg/cm²、温度110℃×20分の条件で加圧、加熱処理を行って合わせガラスを得た。

【0042】実施例8

実施例7において、板ガラスにかえてポリエチレンテレフタレートフィルム (0.1mm厚) を使用し、合わせガラスの積層構成を、ポリカーボネート (3.0mm厚) / シート / ポリエチレンテレフタレートフィルム (0.1mm厚) とした以外は、実施例7と同様に行って合わせガラスを得た。

【0043】実施例9

実施例7において、板ガラスの外側に、さらに実施例7で得られたシートとポリエチレンテレフタレートフィルム (0.1mm厚) を積層して、合わせガラスの積層構成を、ポリカーボネート (3.0mm厚) / シート / 板ガラス (3.0mm厚) / シート / ポリエチレンテレフタレートフィルム (0.1mm厚) とした以外は、実施例7と同様に行って合わせガラスを得た。

【0044】実施例10~12

実施例7~9において、3.0mm厚のポリカーボネート

のかわりに、3.0mm厚のアクリル樹脂 (ポリメタクリル酸メチル樹脂) を用い、減圧脱気及びオートクレーブ時の温度条件を110℃から100℃に変更した以外は、実施例7~9と全く同様に行って合わせガラスを得た。

【0045】実施例13~15

実施例7~9において、二酸化ケイ素微粒子として用いたコロイダルシリカの量を、共重合樹脂100重量部に対して、10重量部、20重量部、30重量部とした以外は、実施例7~9と全く同様に行って合わせガラスを得た。

【0046】次に、上記実施例7~15で得られた合わせガラスのくもり試験を次に挙げる試験法により評価し、それ以外の合わせガラスの外観、ガラスとの接着性、耐熱性 (煮沸試験)、耐湿性は、上記実施例1と同様にして評価した。その結果、くもり、及びその他の試験項目においていずれも良好であった。なお、接着性については、実施例7と13についてのみ実施し、有機ガラスでない面をハンマーで打った。

【0047】(5) くもり試験

ヘイズコンピューターによりくもり度 (ヘイズ) を測定した。測定方法は、JIS K6714に基づいて行った。ヘイズ4%以下を良、4%を超えるものを不良と判定した。

【0048】

【発明の効果】本発明の有機ガラスを用いた合わせガラスは、製造直後及び経時変化においてもくもり、及び割れを生じることがなく、外観上の欠点がない上に安全性を高めることができる。従って、例えば、透明性、視界性及び安全性が重要視される自動車、飛行機等の風防用ガラスや建築物の窓等に適用することができる。